

**Д. А. Шамсутдинова, А. С. Юровских\***

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
г. Екатеринбург

\**a.s.yurovskih@urfu.ru*

Научный руководитель – доц., канд. техн. наук *А. С. Юровских*

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПОРОШКАХ Fe-N

Методом терморентгенографии проведено исследование фазовых превращений, протекающих при нагреве в азотированном железном порошке.

*Ключевые слова:* терморентгенография, фазовые превращения, азотирование, нитриды, порошковые материалы.

***D. A. Shamsutdinova, A. S. Yurovskikh***

## USING OF NON-AMBIENT XRD FOR PHASE TRANSFORMATIONS STUDY IN Fe-N POWDERS

Phase transformation in nitrided iron powder during heating was studied by means of non-ambient XRD.

*Keywords:* Non-ambient XRD, phase transformations, nitrides, powder materials.

Система Fe–N известна достаточно давно в связи с высокой распространенностью операции азотирования на производстве, однако по-прежнему остается объектом пристального интереса исследователей в силу ряда причин, среди которых можно выделить необходимость уточнения фазовой диаграммы Fe–N в области низких/средних температур и неравновесных условий, а также возможность практического использования монофазных нитридов железа, в частности, метастабильной  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> фазы.

Наиболее перспективным методом получения материалов с высоким содержанием азота является сочетание твердофазного азотирования металлических порошков и технологий порошковой металлургии. Практическое использование азотированных порошков предполагает их термическую обработку, например, спекание. Разработка и оптимизация режима термической обработки невозможна без знания фазовых превращений, протекающих в материале при нагреве.

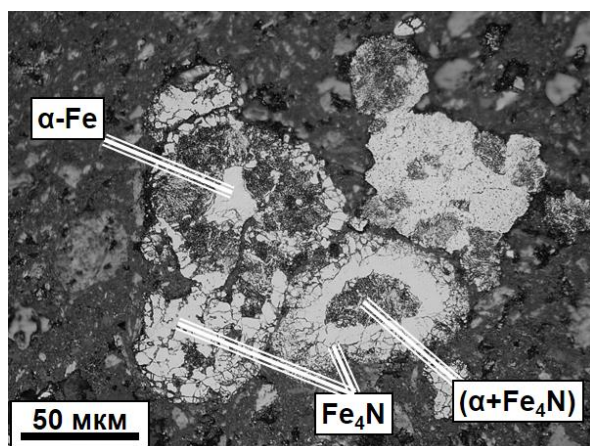
При всем многообразии методов исследования фазовых превращений, большинство из них (например, дифференциальная калориметрия, дилатометрия, измерение электросопротивления)

направлены на регистрацию самого факта превращения без возможности установить его тип. В случае сложных неравновесных систем (таких как рассматриваемая Fe–N) это существенно затрудняет исследование.

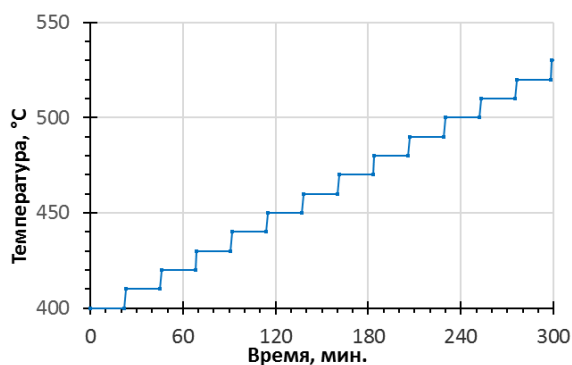
Одним из немногих прямых методов изучения фазовых превращений является терморентгенография. Метод терморентгенографии основан на съемке рентгеновских дифрактограмм с образца, помещенного в специальную камеру, позволяющую нагревать (охлаждать) образец до необходимой температуры. Данный подход позволяет задействовать все возможности метода рентгеноструктурного анализа, такие как определение типа и доли фаз в образце. Получаемые термодифрактограммы позволяют однозначно определить характер протекающих в образце фазовых изменений и наглядно отразить их динамику.

Учитывая вышесказанное, целью исследования являлось изучение протекающих при нагреве порошка системы Fe–N фазовых превращений методом терморентгенографии.

В качестве материала в настоящем исследовании использовался восстановленный до практически чистого железа порошок дробленого чугуна с развитой поверхностью и фракционным составом 50–200 мкм, подвергнутый операции азотирования в среде диссоциированного аммиака на установке с виброкипящим слоем при температуре 610 °С в течении 3 часов. Полученный в результате материал по данным рентгеноструктурного анализа содержал 57 вес. % -  $\alpha$ -Fe; 39 вес.% -  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N нитрида и до 4 вес.%  $\varepsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N нитрида. В структуре частиц (рис. 1, а) можно выделить зерна и оболочки  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N нитрида, зерна феррита, двухфазные области эвтектоидного распада ( $\alpha + \gamma'$ ). Оболочек  $\varepsilon$ -фазы на поверхности частиц как правило не наблюдается вследствие ее механического отслаивания при обработке в кипящем слое.



а



б

Рис. 1. Микроструктура азотированных частиц (а); режим нагрева при терморентгенографии (фрагмент) (б)

Терморентгенографические исследования материала проводились на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с температурной камерой AntonPaar HTK1200N в вакууме в диапазоне температур 30–950 °С с шагом в 10 °С. Скорость нагрева до каждой заданной температуры составляла 30 °С/мин, а длительность съемки дифрактограммы на каждом шаге составляла 20 мин, что дает среднюю скорость нагрева порядка 0,4 °С/мин. (рис. 1, б).

На рис. 2 представлена терморентгенограмма азотированного порошка. Анализ данных показывает отсутствие каких-либо фазовых изменений до температуры 400 °С. Дальнейший нагрев приводит к существенному смещению линий  $\varepsilon$ -фазы, свидетельствуя о снижении периода решетки вследствие начавшегося перераспределения азота.

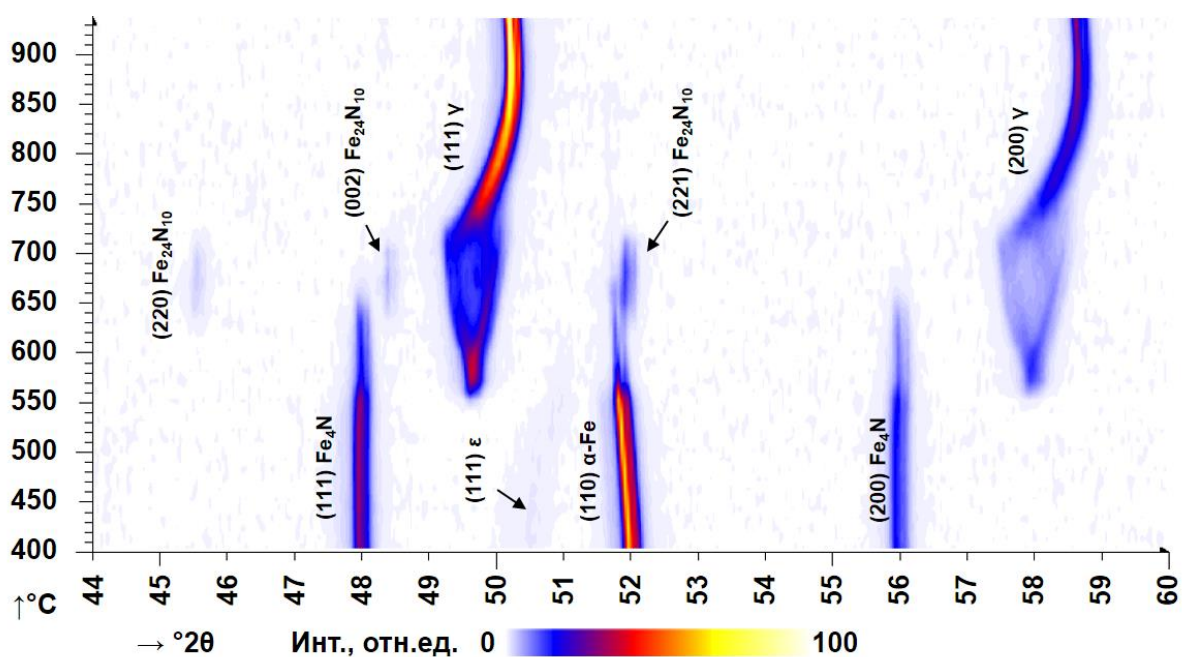


Рис. 2. Терморентгенограмма азотированного порошка

Первое фазовое превращение фиксируется при 550 °С – на дифрактограммах появляется набор линий, соответствующих  $\gamma$ -фазе (аустениту), что связано с протеканием обратного эвтектоидного превращения  $(\alpha + \gamma') \rightarrow \gamma_N$  в двухфазных областях частиц. Температура превращения оказалась ниже по сравнению с равновесной диаграммой.

Образовавшийся аустенит при дальнейшем нагреве увеличивает свою долю за счет поглощения прилегающих фаз – феррита и  $\gamma'$  нитрида. Это приводит к его расслоению по хим. составу – объемы на границе раздела  $\alpha/\gamma_N$  обедняются по азоту, тогда как на границе  $\gamma'/\gamma_N$  содержание азота повышено. Это приводит к существенному различию по периоду решетки (рис. 3, б) и проявляется на дифрактограмме в виде существенного расширения линий аустенита (рис. 2), на которых наблюдается два максимума (для низко- и высоко азотистого аустенита).

Одновременное присутствие в структуре порошка азотистого аустенита и  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N фазы сделали возможным протекание эвтектоидного превращения  $\gamma + \gamma' \rightarrow \varepsilon\text{-Fe}_{24}\text{N}_{10}$  при температуре 630 °С. Данная температура также ниже равновесной, что указывает на существенное влияние внешних условий на равновесие в системе Fe–N.

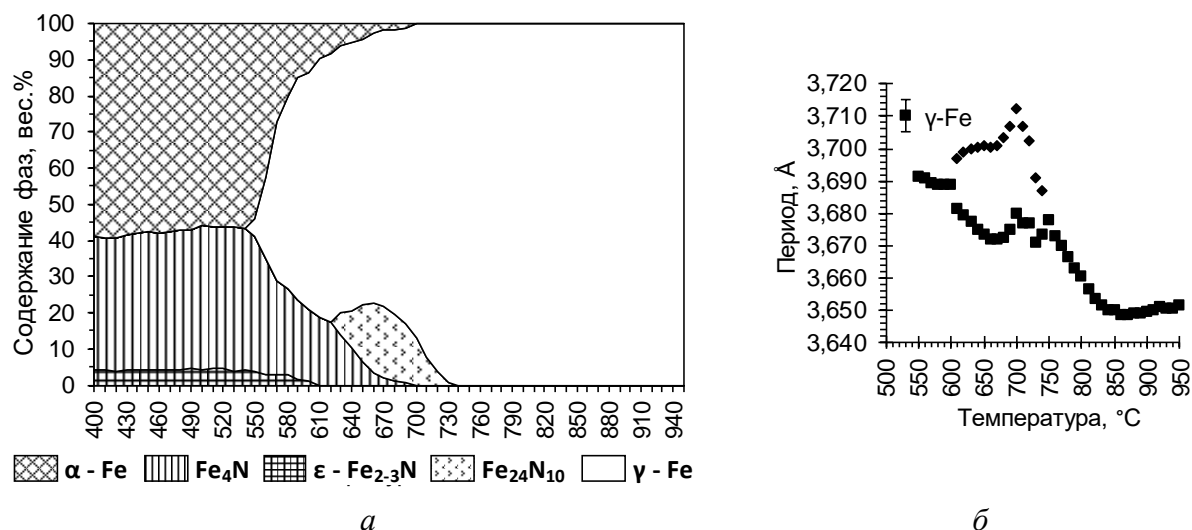


Рис. 3. Фазовое поле порошка Fe–N (а); изменение периода решетки аустенита при нагреве (б)

Дальнейший нагрев приводит к исчезновению  $\alpha$  и  $\gamma'$  фаз в результате их перекристаллизации в аустенит и  $\varepsilon\text{-Fe}_{24}\text{N}_{10}$ , в последствии  $\varepsilon\text{-Fe}_{24}\text{N}_{10}$  также теряет стабильность и поглощается аустенитом.

Исчезновение последней высокоазотистой фазы  $\varepsilon\text{-Fe}_{24}\text{N}_{10}$  при 740 °С приводит к прекращению диффузионного потока азота в аустенит и его быстрой гомогенизации – пропадает расслоение линий на дифрактограмме. Дальнейшее повышение температуры сопровождается уменьшением параметра элементарной ячейки аустенита вплоть до температуры 870 °С вследствие деазотации, после чего наблюдается доминирование процесса теплового расширения.

Обработка полученных при различных температурах дифрактограмм методом Ритвельда позволила провести количественный фазовый анализ и построить фазовое поле для случая нагрева изучаемого порошка (рис. 3, а).

На основании полученных данных можно выделить оптимальный температурный интервал для последующей термической обработки азотированного порошка (например, спекания), обеспечивающий сохранение в материале значительного количества азота при возможности быстрой гомогенизации – 700–750 °С.